

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**IN RE APPLICATION OF:** Kenichi HIROTA, et al.**SERIAL NUMBER:** NEW U.S. PCT APPLICATION (based on PCT/JP99/02745)**FILED:** HEREWITH**FOR:** CLEANING SOLUTION AND CLEANING METHOD FOR COMPONENT
OF SEMICONDUCTOR PROCESSING APPARATUS**REQUEST FOR CONSIDERATION OF DOCUMENTS
CITED IN INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

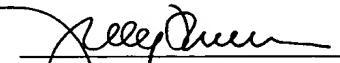
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that applicant(s) request that the Examiner consider the documents cited in the International Search Report according to MPEP §609 and so indicate by a statement in the first Office Action that the information has been considered. When the Form PCT/DO/EO/903 indicates both the search report and copies of the documents are present in the national stage file, there is no requirement for the applicant(s) to submit them (1156 O.G. 91 November 23, 1993).

Respectfully submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.**22850**

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 1/97)



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Attorney of Record
Registration No. 34,423

WILLIAM E. BEAUMONT
REGISTRATION NUMBER 30,996

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION
(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C.20231
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

Date of mailing: 02 December 1999 (02.12.99)	in its capacity as elected Office
International application No.: PCT/JP99/02745	Applicant's or agent's file reference: 99S0228P
International filing date: 25 May 1999 (25.05.99)	Priority date: 26 May 1998 (26.05.98)
Applicant: HIROTA, Kenichi et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:

20 September 1999 (20.09.99)

in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election was
 was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

<p>The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No.: (41-22) 740.14.35</p>	<p>Authorized officer:</p> <p>J. Zahra Telephone No.: (41-22) 338.83.38</p>
---	--

THIS PAGE BLANK (USPTO)

特許協力条約

PCT



国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
 [PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 99S0228P	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP99/02745	国際出願日 (日.月.年) 25.05.99	優先日 (日.月.年) 26.05.98
出願人(氏名又は名称) 日東化学産業株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
 この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 2 ページである。

この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎
 - a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。
 - この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。
 - b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。
 - この国際出願に含まれる書面による配列表
 - この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
 - 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表
 - 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
 - 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。
 - 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。
2. 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。
3. 発明の單一性が欠如している(第II欄参照)。
4. 発明の名称は 出願人が提出したものを承認する。
 - 次に示すように国際調査機関が作成した。
5. 要約は 出願人が提出したものを承認する。
 - 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。
6. 要約書とともに公表される図は、
 第 _____ 図とする。 出願人が示したとおりである. なし
 - 出願人は図を示さなかった。
 - 本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl° C11D3/44, H01L21/3065, 21/304

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl° C11D3/44, 3/20, 3/28, H01L21/3065, 21/304

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 7-173492, A (有限会社ケントス) 1.1. 7月. 1 995 (11. 07. 95) 請求項3, 4, 段落0021 & EP, 648820, A2&US, 5746836, A	1-11
P Y	JP, 10-239866, A (東京応化工業株式会社) 1.1. 9 月. 1998 (11. 09. 98) 請求項8, 段落0011 (ファ ミリーなし)	1-11

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 08. 99

国際調査報告の発送日

31.08.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木 充

3 P 8916



電話番号 03-3581-1101 内線 3363

THIS PAGE BLANK (USPTO)

特許協力条約

PCT

REC'D 03 JUL 2000

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
(PCT36条及びPCT規則70)

出願人又は代理人 の書類記号 99S0228P	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/IPEA/416）を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP99/02745	国際出願日 (日.月.年) 25.05.99	優先日 (日.月.年) 26.05.98
国際特許分類 (IPC) Int.Cl' H01L21/3065, H01L21/304, C11D3/44		
出願人（氏名又は名称） 日東化学産業株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条（PCT36条）の規定に従い送付する。

2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。

この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び／又はこの国際予備審査機関に対して訂正を含む明細書、請求の範囲及び／又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で 2 ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

I 国際予備審査報告の基礎
II 優先権
III 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
IV 発明の単一性の欠如
V PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
VI ある種の引用文献
VII 国際出願の不備
VIII 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 20.09.99	国際予備審査報告を作成した日 13.06.00
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 鈴木 充 電話番号 03-3581-1101 内線 3363
	3P 8916

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
PCT規則70.16, 70.17)

出願時の国際出願書類

明細書 第 1-19 ページ、
明細書 第 _____ ページ、
明細書 第 _____ ページ、
出願時に提出されたもの
国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
付の書簡と共に提出されたもの

請求の範囲 第 4, 6, 9-11 項、
請求の範囲 第 _____ 項、
請求の範囲 第 _____ 項、
請求の範囲 第 1, 3, 5, 7, 8, 12, 13 項、
出願時に提出されたもの
PCT19条の規定に基づき補正されたもの
国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
06.01.00 付の書簡と共に提出されたもの

図面 第 1-3 ページ/図、
図面 第 _____ ページ/図、
図面 第 _____ ページ/図、
出願時に提出されたもの
国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
付の書簡と共に提出されたもの

明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、
出願時に提出されたもの
国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
 PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

この国際出願に含まれる書面による配列表
 この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

明細書 第 _____ ページ
 請求の範囲 第 2 項
 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条 (PCT35条(2)) に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N) 請求の範囲 1, 3-13 有
請求の範囲 無

進歩性 (I S) 請求の範囲 1, 3-13 有
請求の範囲 無

産業上の利用可能性 (I A) 請求の範囲 1, 3-13 有
請求の範囲 無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

請求の範囲 1、3-7 に対して

N-メチル-2-ピロリドンと、エチレングリコールモノブチルエーテルと、界面活性剤とを具備し、アルカリ金属の含有量が10ppb未満である、CとFとを含有する処理ガスを使用して被処理基板に半導体処理を施すための半導体処理装置の処理室内の部品上に堆積した、前記処理ガスの分解物に由来する副生成物を除去するための洗浄液は、国際調査報告で示したいずれの文献にも記載されていない。

請求の範囲 8-13 に対して

N-メチル-2-ピロリドンと、エチレングリコールモノブチルエーテルと、界面活性剤とを具備した洗浄液を用いて、CとFとを含有する処理ガスを使用して被処理基板に半導体処理を施すための半導体処理装置の処理室内の部品上に堆積した、前記処理ガスの分解物に由来する副生成物を除去することは、国際調査報告で示したいずれの文献にも記載されていない。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

請求の範囲

1. (補正後) CとFとを含有する処理ガスを使用して被処理基板に半導体処理を施すための半導体処理装置の処理室内の部品上に堆積した、前記処理ガスの分解物に由来する副生成物を除去するための洗浄液であって、

N-メチル-2-ピロリドンと、エチレングリコールモノブチルエーテルと、界面活性剤と、を具備し、アルカリ金属の含有量が10ppb未満である。

2. (削除)

3. (補正後) 水を更に具備する請求項1に記載の洗浄液。

4. 前記水を5~20重量%含有する請求項3に記載の洗浄液。

5. (補正後) 前記界面活性剤を0.1~1.0重量%含有する請求項1、3及び4のいずれかに記載の洗浄液。

6. 前記界面活性剤はフッ素を含有する請求項5に記載の洗浄液。

7. (補正後) 前記N-メチル-2-ピロリドンと、エチレングリコールモノブチルエーテルと、を合計で80~90重量%含有し、且つN-メチル-2-ピロリドンとエチレングリコールモノブチルエーテルとの合計重量に対するN-メチル-2-ピロリドンの重量の割合は0.75~0.95である請求項1及び3乃至6のいずれかに記載の洗浄液。

8. (補正後) CとFとを含有する処理ガスを使用して被処理基板に半導体処理を施すための半導体処理装置の処理室内の部品上に堆積した、前記処理ガスの分解物に由来する副生成物を除去するための洗浄方法であって、

前記部品を前記処理室から取出す工程と、

前記部品を、N-メチル-2-ピロリドンと、エチレングリコールモノブチルエーテルと、界面活性剤と、を具備する洗浄液の浴内に浸漬する工程と、
を具備する洗浄方法。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

9. 前記部品を、網目が 500～100 メッシュで構成された籠内に収納した状態で、前記洗浄液の浴内に浸漬する請求項 8 に記載の洗浄方法。

10. 前記部品を前記洗浄液の浴内に浸漬する際、前記洗浄液の温度を 50～80°C に設定する請求項 8 または 9 に記載の洗浄方法。

11. 前記半導体処理は、前記被処理基板上のシリコン酸化物から基本的な層を前記処理ガスによりエッチングする処理である請求項 8 乃至 10 のいずれかに記載の洗浄方法。

12. (追加) 前記洗浄液のアルカリ金属の含有量が 10 ppm 未満である請求項 8 乃至 11 のいずれかに記載の洗浄方法。

13. (追加) 前記洗浄液は、前記 N-メチル-2-ピロリドンと、エチレングリコールモノブチルエーテルと、を合計で 80～90 重量% 含有し、且つ N-メチル-2-ピロリドンとエチレングリコールモノブチルエーテルとの合計重量に対する N-メチル-2-ピロリドンの重量の割合は 0.75～0.95 である請求項 8 乃至 12 のいずれかに記載の洗浄方法。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

3T
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 99S0228P	FOR FURTHER ACTION	See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)
International application No. PCT/JP99/02745	International filing date (day/month/year) 25 May 1999 (25.05.99)	Priority date (day/month/year) 26 May 1998 (26.05.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C11D 3/44, H01L 21/3065, 21/304		
Applicant NITTOU CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 3 sheets, including this cover sheet.

This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 2 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I Basis of the report
- II Priority
- III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV Lack of unity of invention
- V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI Certain documents cited
- VII Certain defects in the international application
- VIII Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 20 September 1999 (20.09.99)	Date of completion of this report 13 June 2000 (13.06.2000)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/02745

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

 the international application as originally filed the description:

pages 1-19, as originally filed

pages , filed with the demand

pages , filed with the letter of

 the claims:

pages 4,6,9-11, as originally filed

pages , as amended (together with any statement under Article 19

pages , filed with the demand

pages 1,3,5,7,8,12,13, filed with the letter of 06 January 2000 (06.01.2000)

 the drawings:

pages 1-3, as originally filed

pages , filed with the demand

pages , filed with the letter of

 the sequence listing part of the description:

pages , as originally filed

pages , filed with the demand

pages , filed with the letter of

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language which is:

 the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)). the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)). the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

 contained in the international application in written form. filed together with the international application in computer readable form. furnished subsequently to this Authority in written form. furnished subsequently to this Authority in computer readable form. The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished. The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.4. The amendments have resulted in the cancellation of: the description, pages _____ the claims, Nos. 2 the drawings, sheets/fig. _____5. This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/02745

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1,3-13	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1,3-13	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1,3-13	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Concerning claims 1 and 3 to 7

None of the documents cited in the ISR describe a cleaning fluid that: comprises N-methyl-2-pyrrolidone, ethylene glycol monobutyl ether, and a surfactant; has an alkali metal content lower than 10 ppb; and is used to remove a by-product deposit derived from products of the decomposition of the treatment gas from a component inside the treatment chamber of a semiconductor treating apparatus that uses a treatment gas containing carbon and fluorine to apply a semiconductor treatment to a substrate.

Concerning claims 8 to 13

None of the documents cited in the ISR describe the idea of removing a by-product deposit derived from products of the decomposition of the treatment gas from a component inside the treatment chamber of a semiconductor treating apparatus that uses a treatment gas containing carbon and fluorine to apply a semiconductor treatment to a substrate by using a cleaning fluid comprising N-methyl-2-pyrrolidone, ethylene glycol monobutyl ether, and a surfactant.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C L A I M E S

1. A cleaning solution for removing a byproduct derived from a decomposed substance of a process gas containing C and F, and deposited on a component in a process chamber of a semiconductor processing apparatus for subjecting a target substrate to a semiconductor process with the process gas,

the cleaning solution containing N-methyl-2-pyrrolidone, ethylene glycol monobutyl ether, and a surfactant.

2. The cleaning solution according to claim 1, wherein an alkali metal content is less than 10 ppb.

3. The cleaning solution according to claim 1 or 2, further containing water.

4. The cleaning solution according to claim 3, wherein the water is contained at a content of 5 to 20 wt%.

5. The cleaning solution according to any one of claims 1 to 4, wherein the surfactant is contained at a content of 0.1 to 1.0 wt%.

6. The cleaning solution according to claim 5, wherein the surfactant contains fluorine.

7. The cleaning solution according to any one of claims 1 to 6, wherein a total content of the N-methyl-2-pyrrolidone and ethylene glycol monobutyl ether is 80 to 90 wt%, and a ratio of a content of the N-methyl-2-pyrrolidone to the total content of the



N-methyl-2-pyrrolidone and ethylene glycol monobutyl ether is 0.75 to 0.95.

8. A cleaning method for removing a byproduct derived from a decomposed substance of a process gas containing C and F, and deposited on a component in a process chamber of a semiconductor processing apparatus for subjecting a target substrate to a semiconductor process with the process gas,

the method comprising the steps of:

removing the component from the process chamber; and

dipping the component in a bath of the cleaning solution according to any one of claims 1 to 7.

9. The cleaning method according to claim 8, wherein the component is dipped in the bath of the cleaning solution while the component is stored in a cage with 500 to 100 meshes.

10. The cleaning method according to claim 8 or 9, wherein the component is dipped in the bath of the cleaning solution while a temperature of the cleaning solution is set at 50 to 80°C.

11. The cleaning method according to any one of claims 8 to 10, wherein the semiconductor process comprises etching a layer consisting essentially of a silicon oxide on the target substrate by using the process gas.



09/700704

526 Rec'd PCT/PTO 24 NOV 2000

THE FOLLOWING IS THE ENGLISH TRANSLATION OF THE
ANNEXES TO THE INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT :

AMENDED SHEETS (Pages 24, 25 and 25-1).

2 PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/02745

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C11D3/44, H01L21/3065, 21/304

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C11D3/44, 3/20, 3/28, H01L21/3065, 21/304

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 7-173492, A (Qyentos Corp.), 11 July, 1995 (11. 07. 95), Claims 3, 4 ; Par. No. [0021] & EP, 648820, A2 & US, 5746836, A	1-11
PY	JP, 10-239866, A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 11 September, 1998 (11. 09. 98), Claim 8 ; Par. No. [0011] (Family: none)	1-11

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

• Special categories of cited documents:	
• "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
• "E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
• "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
• "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
• "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
17 August, 1999 (17. 08. 99)Date of mailing of the international search report
31 August, 1999 (31. 08. 99)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 C11D 3/44, H01L 21/3065, 21/304		A1	(11) 国際公開番号 WO99/61573
			(43) 国際公開日 1999年12月2日(02.12.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/02745			湯浅清志(YUASA, Kiyoshi)[JP/JP]
(22) 国際出願日 1999年5月25日(25.05.99)			〒251-0015 神奈川県藤沢市川名672 HANAビル307 Kanagawa, (JP)
(30) 優先権データ 特願平10/183230	1998年5月26日(26.05.98)	JP	山口永司(YAMAGUCHI, Eiji)[JP/JP] 〒408-0103 山梨県北巨摩郡須玉町江草2258 Yamanashi, (JP)
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日東化学産業株式会社 (NITTOU CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.)[JP/JP] 〒103-0021 東京都中央区日本橋本石町4-2-3 Tokyo, (JP)			河口慎一(KAWAGUCHI, Shinichi)[JP/JP] 〒400-0812 山梨県甲府市和戸町920 4-202 Yamanashi, (JP)
(72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 広田憲一(HIROTA, Kenichi)[JP/JP] 〒251-0014 神奈川県藤沢市宮前391 Kanagawa, (JP)			下田高広(SHIMODA, Takahiro)[JP/JP] 〒400-0041 山梨県甲府市上石田4-9-37 ダイタ南西ハイツ307 Yamanashi, (JP)
山田 等(YAMADA, Hitoshi)[JP/JP] 〒239-0831 神奈川県横須賀市久里浜2-19-13 Kanagawa, (JP)			長山将之(NAGAYAMA, Nobuyuki)[JP/JP] 〒407-0006 山梨県韮崎市下祖母石2145-10 Yamanashi, (JP)
			(74) 代理人 鈴江武彦, 外(SUZUYE, Takehiko et al.) 〒100-0013 東京都千代田区霞が関3丁目7番2号 鈴榮内外國特許法律事務所内 Tokyo, (JP)
			(81) 指定国 JP, KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)
			添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title: CLEANING FLUID AND CLEANING METHOD FOR COMPONENT OF SEMICONDUCTOR-TREATING APPARATUS

(54) 発明の名称 半導体処理装置の部品の洗浄液及び洗浄方法

(57) Abstract

A cleaning fluid which is used for removing a by-product deposit derived from products of the decomposition of a treatment gas comprising carbon and fluorine from a component of a semiconductor-treating apparatus. The detergent comprises 75 wt.% N-methyl-2-pyrrolidone, 15 wt.% ethylene glycol monobutyl ether, 0.5 wt.% surfactant, and 9.5 wt.% water. It is regulated so as to have an alkali metal content lower than 10 ppb.

(57)要約

半導体処理装置の部品の上に堆積した、CとFとを含有する処理ガスの分解物に由来する副生成物を除去するために洗浄液が使用される。洗浄液は、N-メチル-2-ピロリドン75重量%と、エチレングリコールモノブチルエーテル15重量%と、界面活性剤0.5重量%と、水9.5重量%とから構成される。洗浄液におけるアルカリ金属の含有量は10ppb未満となるように設定される。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン
AM アルメニア	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SI スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レソト	SK スロ伐キア
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SL シエラ・レオネ
BB バルバドス	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BE ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	SZ スワジラント
BF ブルガリア・ファン	GH ガーナ	MA モロッコ	TD チャード
BG ブルガリア	GM ガンビア	MC モナコ	TG トーゴー
BJ ベナン	GN ギニア	MD モルドバ	TJ タジキスタン
BR ブラジル	GR ギリシャ	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BY ベラルーシ	GW ギニア・ビサオ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM トルクメニスタン
CA カナダ	HR クロアチア	共和国	TR トルコ
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	ML マリ	TT トリニダッド・トバゴ
CG コンゴ	ID インドネシア	MN モンゴル	UA ウクライナ
CH スイス	IE アイルランド	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CI コートジボアール	IL イスラエル	MW マラウイ	US 米国
CM カメルーン	IN インド	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジエール	VN ヴィエトナム
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	YU ユゴースラビア
CU キューバ	JP 日本	NO ノルウェー	ZA 南アフリカ共和国
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュージーランド	ZW ジンバブエ
CZ チェコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

明細書

半導体処理装置の部品の洗浄液及び洗浄方法

技術分野

本発明は半導体処理装置の部品の洗浄液及び洗浄方法に関し、より具体的には、半導体処理装置の部品の上に堆積した、CとFとを含有する処理ガスの分解物に由来する副生成物を除去するための洗浄液及び洗浄方法に関する。なお、ここで、半導体処理とは、半導体ウエハやLCD基板等の被処理基板上に半導体層、絶縁層、導電層等を所定のパターンで形成することにより、該被処理基板上に半導体デバイスや、半導体デバイスに接続される配線、電極等を含む構造物を製造するために実施される種々の処理を意味する。

背景技術

半導体処理の主要な1つとしてエッチング処理がある。エッチング処理は、例えば、処理室内に上部電極と下部電極(サセプタ)とを対向配置したエッチング装置を用いて行われる。このエッチング装置において、例えば、半導体ウエハの表面上のシリコン酸化(SiO₂)膜をエッチングする場合、被処理基板であるウエハが下部電極上に載置される。この状態で、処理室内にCF₄等のフルオロカーボン系、即ちCF系(ハイドロフルオロカーボン系を含む)の処理ガスを導入しながら、下部電極に高周波電力が印加される。これにより、処理ガスがプラズマ化され、このプラズマによりシリコン酸化膜に異方性エッチングが施される。

このようなエッチング処理においては、処理ガスの分解物

に由来して生成されるC F系堆積物を利用して、エッチング異方性、エッチングレート等の特性が制御される。より具体的には、プラズマからの活性種及びイオンによりシリコン酸化膜に対して与えられる化学的作用及び物理的作用が、被エッチング部、例えばコンタクトホールの内面に堆積されるC F系堆積物により制御される。即ち、このエッチング処理においては、C F系生成物の生成は、プロセスに必須であり、このため、処理室内の各種部品上にもC F系副生成物が堆積する。

例えば、この種のエッチング装置のあるタイプにおいては、下部電極上に、被処理基板、例えば半導体ウェハを固定するためのクランプリングと、処理室内で生成されるプラズマをウェハに所望の状態で入射させるためのフォーカスリングとが配設される。下部電極の周囲には、処理室内のコンダクタنسを調整するためのバッフル板が配設される。一方、上部電極の周囲には、上部電極を支持するための周辺リングが配設される。また、処理室内面を保護するため、側壁に沿って壁保護材が配設される。これらの全ての部品上には、上述のC F系副生成物が累積的に堆積する。

C F系副生成物からなる堆積物は一定の膜厚に達すると剥離してパーティクルを発生させ、半導体デバイスの歩留まりを低下させる原因となる。このため、堆積物が剥離する前にこれらの部品を洗浄し、堆積物を除去する必要がある。一般的には、装置のダウントIMEを短縮するため、C F系副生成物が堆積しやすい部品は、交換の容易な部品から構成される。

所定時間使用して C F 系副生成物が付着した部品は処理室から取外され、洗浄済みの新たな部品が対応の箇所に取付けられる。

従来は、処理室から取外された、 C F 系副生成物からなる堆積物が付着した部品は、先ず、堆積物を膨潤させるため、フッ素系溶剤（例えば、パーフルオロカーボン： P F C (perfluorocarbon) ）や、アセトンなどに浸漬される。次に、堆積物を剥離させるため、該部品に純水中で超音波振動が付与され、これにより使用済みの部品が洗浄される。

しかしながら、このような洗浄処理においては、 C F 系副生成物の除去を堆積物の膨潤及び剥離により行っているため、洗浄処理後も、ミクロレベルで見た場合、未だ莫大な数の微細な C F 系副生成物が部品上に付着残留している。微細な C F 系副生成物は、 R F 放電によって剥離し、ウエハ上にパーティクルとして付着する。

このため、この種のエッチング処理においては、一般的に、洗浄済みの部品を取付けた後、所謂シーズニング (seasoning) という、多数のダミーウエハ（ 20 ~ 25 枚）を処理する操作を行っている。このシーズニング操作とは、部品上に残っている微細な残留物を新しい C F 系副生成物で覆ってしまいパーティクルの発生を規格値以下に抑えるためのコーティング作業に他ならない。このダミーウエハを処理する時間（ 1 ~ 2 時間）は、実質的に装置のダウンタイムとなる。

また、 P F C やアセトン使用した場合、 C F 系堆積物から

なる堆積物が付着した部品の洗浄に数日の期間が必要となり、作業効率が極めて低い。更に、PFCは化学的に安定であるために使用しやすいが、CO₂に較べ地球温暖化係数が極めて高いという問題がある。一方、アセトンは人体に有害で且つ引火点の低い物質であるため、使用環境の設定や保存管理に費用が掛かるという問題がある。

発明の開示

本発明は、かかる問題点に鑑みてなされたものであり、CF系副生成物を効率的且つ確実に除去することができる半導体処理装置の部品の洗浄液及び洗浄方法を提供することを目的とする。

本発明は、また、安全性が高く、地球環境の破壊の原因となり難い、半導体処理装置の部品の洗浄液及び洗浄方法を提供することを目的とする。

本発明の第1の視点は、CとFとを含有する処理ガスを使用して被処理基板に半導体処理を施すための半導体処理装置の処理室内の部品上に堆積した、前記処理ガスの分解物に由来する副生成物を除去するための洗浄液であって、N-メチル-2-ピロリドンと、エチレングリコールモノブチルエーテルと、界面活性剤と、を具備する。

本発明の第2の視点は、第1の視点の洗浄液において、アルカリ金属の含有量が10ppb未満である。

本発明の第3の視点は、第1または第2の視点の洗浄液において、水を更に具備する。

本発明の第4の視点は、第3の視点の洗浄液において、前

記水を5～20重量%含有する。

本発明の第5の視点は、第1乃至第4の視点のいずれかの洗浄液において、前記界面活性剤を0.1～1.0重量%含有する。

本発明の第6の視点は、第5の視点の洗浄液において、前記界面活性剤はフッ素を含有する。

本発明の第7の視点は、第1乃至第6の視点のいずれかの洗浄液において、前記N-メチル-2-ピロリドンと、エチレングリコールモノブチルエーテルと、を合計で80～90重量%含有し、且つN-メチル-2-ピロリドンとエチレングリコールモノブチルエーテルとの合計重量に対するN-メチル-2-ピロリドンの重量の割合は0.75～0.95である。

本発明の第8の視点は、CとFとを含有する処理ガスを使用して被処理基板に半導体処理を施すための半導体処理装置の処理室内の部品上に堆積した、前記処理ガスの分解物に由来する副生成物を除去するための洗浄方法であって、前記部品を前記処理室から取出す工程と、前記部品を第1乃至第7の視点のいずれかの前記洗浄液の浴内に浸漬する工程と、を具備する。

本発明の第9の視点は、第8の視点の洗浄方法において、前記部品を、網目が500～100メッシュで構成された籠内に収納した状態で、前記洗浄液の浴内に浸漬する。

本発明の第10の視点は、第8または第9の視点の洗浄方法において、前記部品を前記洗浄液の浴内に浸漬する際、前

記洗浄液の温度を50～80°Cに設定する。

本発明の第11の視点は、第8乃至第10の視点のいずれかの洗浄方法において、前記半導体処理は、前記被処理基板上のシリコン酸化物から基本的になる層を前記処理ガスによりエッティングする処理である。

図面の簡単な説明

図1は本発明の実施の形態に係る半導体処理装置を示す断面図。

図2は本発明に係る洗浄液の表面張力に関する実験結果を示すグラフ。

図3はCF系副生成物からなる堆積物が付着した部品を洗浄液に浸漬している状態を示す図。

発明を実施するための最良の形態

本発明者等は、本発明の開発の過程において、半導体処理装置の部品上に堆積したCF系（即ちフルオロカーボン系）堆積物を除去するのに最適な洗浄剤について多くの実験を重ねて研究を行った。その結果、本発明者等は、以下に述べるような知見を得た。

シリコン酸化膜をCF系のガスでエッティングする装置において生成されるCF系副生成物は、基本的にフッ素樹脂（fluorocarbon resin）と概ね同じ分子構造を有するものと考えられる。フッ素樹脂は高温及び低温における安定性が非常に高く、且つ化学的に不活性で、アルコール、ケトン、エステル等の溶剤によって変化することないとされている。

しかし、ある実験において、この種のエッティング装置の処

理室内で使用されたC F系の副生成物が堆積した部品を、N-メチル-2-ピロリドン（以下NMPともいう）とエチレングリコールモノブチルエーテル（別名、2-ブトキシエタノール或いはブチルセロソルブ）との混合液（NMPを主体とする）で洗浄したところ、同部品上のC F系副生成物が溶解する現象が観察された。N-メチル-2-ピロリドン及びエチレングリコールモノブチルエーテルは共に、種々の合成樹脂材料を良好に溶解する溶剤としてよく知られており、様々な分野で利用されている。しかし、これらの溶剤はまた、フッ素樹脂を溶解するものでないこともよく知られている。

上述の如く、この種のエッティング装置で生成されるC F系副生成物は、フッ素樹脂と類似するものであるため、上記現象は、一見この知識とは矛盾するものであった。このため、この溶解現象が普遍的であるか否かを確認するため、この種のエッティング装置において種々の条件で生成されたC F系副生成物について実験を重ねた。その結果、これらのC F系副生成物の全てがある割合で混合したNMPと2-ブトキシエタノールとの混合液により良好に溶解することが確認された。更に、C F系副生成物が堆積したフッ素樹脂製の部品をNMPと2-ブトキシエタノールとの混合液の浴中に浸漬したところ、C F系副生成物のみが良好に溶解して除去され、フッ素樹脂製の部品は実質的にダメージを受けないことが確認された。

フッ素樹脂と概ね同じ分子構造を有するものと考えられるC F系副生成物がどのようなメカニズムでNMPと2-ブト

キシエタノールとの混合液に溶解するのかは明確ではない。

理由の1つとして考えられることは、副生成物として堆積したC F系の層は、分子構造が理想状態からかなり外れたものであるということである。しかし、理由はどうであれ、本発明者等の研究により、半導体処理装置の部品上に堆積したC F系副生成物を除去するための洗浄液に関し、従来の知識では閉ざされていた新たな路が開かれることとなった。

このような知見に基づいて構成された、本発明に係る、半導体処理装置の部品上に堆積した、CとFとを含有する処理ガスの分解物に由来する副生成物を除去するための洗浄液は、N-メチル-2-ピロリドン（即ちNMP）と、エチレングリコールモノブチルエーテル（即ち2-ブトキシエタノール或いはブチルセロソルブ）と、界面活性剤と、を具備する。

洗浄液におけるアルカリ金属の含有量は望ましくは10ppb未満となるように設定される。これにより、洗浄時に半導体処理装置の部品にアルカリ金属が付着し、同部品が処理室内で再使用される際に、半導体ウエハ等の被処理基板を汚染するのを防止することができる。

洗浄液におけるNMPと2-ブトキシエタノールとの合計の含有量は望ましくは80～90重量%に設定される。また、NMPと2-ブトキシエタノールとの合計重量に対するNMPの重量の割合は望ましくは0.75～0.95、より望ましくは0.8～0.9、更に望ましくは0.82～0.86に設定される。これらの範囲は、NMPと2-ブトキシエタノールとの混合比を主として洗浄液の組成を種々変化させる

ことにより行った実験において、C F 系副生成物を良好に溶解した範囲である。洗浄液がN M P を含有しない場合、及び2-ブトキシエタノールを含有しない場合についても実験を行ったが、N M P と2-ブトキシエタノールとを混合した場合に比べてC F 系副生成物の溶解率は低いものであった。

界面活性剤は洗浄液の表面張力を低下させることによって、洗浄液が汚れに浸透しやすく役割を果たす。界面活性剤はN M P 及び2-ブトキシエタノールの表面張力をなるべく小さくするものがよい。この点に関し、N M P 中に、シリコン含有界面活性剤S S を添加した場合と、フッ素含有界面活性剤S F を添加した場合と、について表面張力を測定した。

図2はこの表面張力に関する実験結果を示すグラフである。図2において、横軸は界面活性剤の添加量A W、縦軸は表面張力S T を示し、また、破線L 1はシリコン含有界面活性剤を添加した場合を、実線L 2はフッ素含有界面活性剤を添加した場合を夫々表す。図2に示すように、この実験により、洗浄液の表面張力をより低下させるという観点から、洗浄液に添加する界面活性剤はフッ素を含有することが望ましいことが判明した。

また、洗浄液における界面活性剤の含有量は望ましくは0.1～1.0重量%に設定される。図2に示すように、界面活性剤の含有量は0.1重量%以上であれば、洗浄液の表面張力を低下させるという効果が得られ、しかもこれ以上入れても表面張力はあまり低下しない。逆に界面活性剤の含有量が1重量%を越えると、洗浄後の被処理基板上に斑点状の「し

み」が残るようになる。また、界面活性剤は高価であるため、洗浄液のコストを低下させるためにも、界面活性剤の含有量を低く抑えることが望ましい。

洗浄液は水を更に具備することが望ましい。この場合、洗浄液における水の含有量は望ましくは5～20重量%に設定される。NMP及び2-ブトキシエタノールは共に引火点を有するが、水を混合することにより、洗浄液の引火点を無くすことができる。これにより、洗浄液は「非危険物」の扱いとなり、保存管理が容易となる。水の含有量が5重量%未満では洗浄液に引火点が残り、20重量%を越えるとCF系副生成物の溶解率が低下する。

また、洗浄液中において水は被処理基板に対して不純物となるアルカリ金属等の無機塩類を取込む作用も有する。なお、水としては無機塩類を除去した精製水を使用することが望ましい。下記の表1に示すように、精製水は純水に比べて無機塩類の含有量が低い。

表1

成 分	A l	C r	N i	F e	C u	K	N a
精製水	ND	ND	ND	ND	1.49	0.66	0.56
純 水	2.15	ND	ND	ND	1.82	2.48	8.16

(単位: ppb、ND: 検出下限以下)

次に、このような洗浄液を用いた半導体処理装置の部品の洗浄方法について説明する。

図1は、本発明に係る洗浄液により洗浄される部品を備えたエッティング装置100を示す断面図である。

図1に示すエッティング装置100の処理室102は、接地された導電性金属、例えばAl（アルミニウム）からなり、処理室102内に処理空間104が形成される。処理室102内には、半導体ウェハWを載置するサセプタ（下部電極）106が配置される。サセプタ106は、絶縁体108を介して処理室102に固定される。サセプタ106の周囲には、多数の貫通孔110aを備え且つ接地されたバッフル板110が取り付けられる。サセプタ106及びバッフル板110によって処理空間104内にプラズマが閉じ込められる。サセプタ106上に載置されたウェハWは、ウェハWの周囲をクランプリング112により保持される。ウェハWの周囲には、電界をウェハWに集中させるためのフォーカスリング114が配置される。サセプタ106には、高周波電力を出力する高周波電源116が接続される。

処理室102内でサセプタ106の載置面と対向する位置には、サセプタ106の対向電極をなす上部電極118が配置される。上部電極118は、上部電極118の周囲に配された周辺リング120によって処理室102に固定され且つ処理室102を介して接地される。上部電極118には、ガス供給源（図示せず）に接続された多数のガス吐出孔118aが設けられ、ガス吐出孔118aを介して処理空間104内に処理ガス、例えばCF₄とArとの混合ガスが導入される。処理空間104内の雰囲気は、バッフル板110の貫通

孔 110a や、バッフル板 110 と処理空間 104 内壁面との隙間を介して排気される。処理室 102 の側壁にプラズマが直接接触することを防止するため、処理空間 104 に対応して処理室 102 の内側面は壁保護材 122 により被覆される。

バッフル板 110 、クランプリング 112 、フォーカスリング 114 、周辺リング 120 、壁保護材 122 は、それらの用途に応じて、セラミック、表面が Al_2O_3 で被覆された Al 、 Al_2O_3 、フッ素樹脂、ポリイミド、 Si などから構成される。また、これらの部材は、処理室 102 から単独で取外し可能で、新たな対応部品と交換することができる。

本エッティング装置 100 においては、典型的には、半導体ウエハ W の表面上のシリコン酸化 (SiO_2) 膜のエッティング処理を行う。

エッティング処理時には、先ず、サセプタ 106 上にウエハ W を載置した後、ウエハ W をクランプリング 112 で固定する。また、処理空間 104 内に、ガス吐出孔 118a を介して CF_4 と Ar との混合ガスを導入すると共に、処理空間 104 内を真空引きして所定の減圧雰囲気に維持する。次いで、サセプタ 106 に対して所定の高周波電力を印加することにより、処理空間 104 内に導入された処理ガスを解離してプラズマを生成する。そして、このプラズマにより、ウエハ W 上の SiO_2 膜にエッティング処理を施す。所定時間に亘ってエッティング処理を行った後、ウエハ W を処理室 102 から取出し、次の処理装置に搬送する。

このエッティング処理時に、処理空間 104 内に反応副生成物が生じ、この副生成物が処理空間 104 内に配された各種部品（部材）に付着する。即ち、本実施の形態に如く、CF₄ と Ar との混合ガスを用いてウエハ W の SiO₂ 膜をエッティングする場合には、CF 系副生成物がバッフル板 110、クランプリング 112、フォーカスリング 114、周辺リング 120、壁保護材 122 等の部品に付着し堆積する。これらの部品上の CF 系副生成物の堆積量は処理時間に比例して増加する。

CF 系副生成物からなる堆積物は一定の膜厚に達すると剥離してパーティクルを発生させ、半導体デバイスの絶縁破壊等の問題を起こして、製品の歩留まりを低下させる原因となる。このため、堆積物が剥離する前にこれらの部品を洗浄し、堆積物を除去する必要がある。即ち、所定時間使用して CF 系副生成物が付着した部品は処理室から取外し、洗浄済みの新たな部品と交換する。

即ち、バッフル板 110、クランプリング 112、フォーカスリング 114、周辺リング 120、壁保護材 122 等の部品は、所定時間使用した後、新たな部品と交換する。この場合、一連のウエハ W のエッティング処理が終了し、最後のウエハ W を処理室 102 から取出した後、処理室 102 内を不活性ガスで置換し、交換が必要な部品を処理室 102 から取外す。次に、図 3 図示の如く、この部品を前述のような組成を有する本発明に係る洗浄液の浴 12 内に所定時間、例えば 7 時間浸漬することにより化学洗浄工程を行う。なお、図 3

においては、C F 系副生成物からなる堆積物が付着した部品として、フォーカスリング 1 1 4 を示している。

この際、洗浄液の温度を 20 °C ~ 80 °C、望ましくは 50 °C ~ 80 °C に維持する。その結果、洗浄液が、部品 1 1 4 に付着した C F 系副生成物に浸透し、これを膨潤させながら低速度で溶解することにより、C F 系副生成物を部品 1 1 4 から剥離させる。また、化学洗浄工程において部品上に付着残留しがちな微細な C F 系副生成物は、洗浄液により溶解される。

なお、化学洗浄工程において、図 3 図示の如く、部品 1 1 4 は、網目が 500 ~ 100 メッシュで構成された籠 1 4 内に収納した状態で、洗浄液の浴 1 2 内に浸漬する。そして、部品 1 1 4 から剥離した C F 系副生成物は、部品 1 1 4 を浴 1 2 から取出す際に一緒に取出す。この操作は、従来の洗浄液として使用していたパーフルオロカーボンや、アセトンは C F 系副生成物を溶解しないのに対して、本発明に係る洗浄液は C F 系副生成物を溶解することにより必要となる。即ち、洗浄液の浴 1 2 中に部品 1 1 4 から剥離した C F 系副生成物を残しておくと、これが浴 1 2 中に次第に溶解し、洗浄液の組成を変化させる。この場合、洗浄液の浴 1 2 を新しいものと頻繁に交換することが必要となる。

次に、化学洗浄工程を施した部品 1 1 4 を精製水中に浸漬し、水洗浄工程を行う。これにより、化学洗浄工程において部品 1 1 4 に付着した汚染物を確実に除去することができる。そして、部品 1 1 4 を乾燥した後、処理室 1 0 2 内の既存の

対応部品の交換が必要となった時点で、再び部品 114 を処理室 102 内に取付けて使用する。

上述の洗浄方法に係る実施例と、従来の方法に係る比較例とを使用し、C F 系副生成物が堆積した部品の洗浄を行う比較実験を行った。洗浄の対象とした部品は、表面が Al₂O₃ で被覆された Al からなり、一般的に交換が必要となる所定時間に亘って図 1 図示のようなエッティング装置 100 の処理室 102 内で使用したものとした。

本発明に係る実施例の洗浄液は、NMP 7.5 重量%、2-ブトキシエタノール 1.5 重量%、界面活性剤 0.5 重量%、水 9.5 重量% の組成とし、洗浄液の浴 12 の温度は 50°C、部品の浸漬時間は 7 時間とした。一方、従来の方法に係る比較例の洗浄液はアセトンとし、洗浄液の浴の温度は 15°C、部品の浸漬時間は 5 時間とした。

表 2 は本発明に係る実施例により処理した部品を処理室 102 内に取付けてエッティング処理に供した場合のウェハ上に付着したパーティクル数の変化を示す。使用したウェハは 200 mm の Si ウェハで、検出したパーティクルは 0.2 μm 以上とした。一般的に、200 mm ウェハに対して検出パーティクルの寸法を 0.2 μm 以上として設定した場合、パーティクル数が 30 個以下となれば規格に適うものとされている。即ち、表 2 に示すように、本発明に係る実施例によれば、たった 1 枚のダミーウェハを処理すれば、実際のウェハの処理を開始できることとなる。

表 2

ウエハNo.	1	2	3	4	5	6	7	8
パーティクル数	215	10	6	2	0	3	6	6

これに対して従来の方法に係る比較例の場合、 $0.2 \mu m$ 以上のパーティクル数が 30 個以下となったのは 20 枚目以降のウエハを処理した時点であった。即ち、従来の方法に係る比較例によれば、20 枚以上のダミーウエハを処理しなければ、実際のウエハの処理を開始できないことになる。この枚数のダミーウエハの処理時間は 1 ~ 2 時間に相当し、これは、実質的に装置のダウンタイムとなる。

また、上述の本発明に係る実施例に関し、1 枚目のウエハに対して検出されたパーティクルを、粒径の大きいものから 20 個程度 E D X (Energy Dispersible X-ray spectroscopy) 分析にかけた。その結果、C F 系のパーティクルは全く検出されず、最も多かったのは、A l 、O 、及び S の組合せからなるパーティクルであった。

この理由は次のように考えられる。即ち、実験に使用した部品が表面が Al_2O_3 で被覆された (アルマイト処理された) A l であるため、A l 及び O は部品の表面に存在している。また、アルマイト処理の際に使用した硫酸に起因して S も部品の表面に存在している。従って、A l 、O 、及び S のいずれも処理室 102 内に部品を取り付ける際の部品の摩擦により発生することができる。このようなパーティクルは部品の表面に弱く付着しているため、エッティング処理の際の最

初の R F 放電でそのほとんどが部品表面から離脱し、処理室 102 外へ排気される。このため、2 枚目以降のウェハでは検出パーティクル数が激減することとなる。

これに対して、従来の方法に係る比較例の場合、微細な C F 系副生成物が部品上に付着残留していると考えられる。C F 系副生成物は部品の表面に強固に付着しているため、エッチング処理の際の R F 放電でも一挙に剥離しない。このため、多数枚のダミーウェハの処理、即ち先述したシーズニング操作がどうしても必要になってくる。

更に、本発明に係る洗浄液の温度と C F 系副生成物の溶解率との関係を調べるための実験を行った。この実験において、洗浄液は、N M P 7.5 重量%、2-ブトキシエタノール 1.5 重量%、界面活性剤 0.5 重量%、水 9.5 重量% の組成とした。また、C F 系副生成物が堆積した部品の洗浄液中への浸漬時間は 3 時間とした。

表 3 は洗浄液の温度を 20 °C、50 °C、70 °C とした場合について C F 系副生成物の溶解率を測定した結果を示す。表 3 に示すように、洗浄液の温度が高いほど溶解率が向上する。従って、除去対象となる C F 系副生成物の膜厚が厚いほど洗浄液の温度を高くして溶解率を向上させることが望ましい。但し、洗浄液の温度を高くしすぎると水が蒸発して引火点が発現するというような問題が生じる。かかる観点から、洗浄液の温度は 50 ~ 80 °C に設定することが望ましい。

表 3

温度	初期重量(g)	洗净後重量(g)	溶解率(%)
20°C	2.00	1.99	0.5
50°C	2.00	1.77	11.5
70°C	2.00	1.67	16.5

上述の如く、本発明に係る洗净液によれば、従来の洗净液よりも C F 系副生成物を効率的且つ確実に除去することができる。また、N M P (N-メチル-2-ピロリドン) 及び 2-ブトキシエタノール (エチレングリコールモノブチルエーテル) は低毒性であるため、人体に影響を及ぼすことがない。更に、N M P 及び 2-ブトキシエタノールは、大気中で分解されやすい物質であるため、地球の温暖化の原因の一つになることがない。また、N M P は、安価であるため、該物質を採用しても半導体処理装置の部品の洗净コストが上昇する事がない。洗净の対象となる部品の材質としては、セラミック、表面が Al_2O_3 で被覆された Al 、 Al_2O_3 、フッ素樹脂、ポリイミド、Si を挙げることができる。但し、ポリイミドは本発明に係る洗净液に溶解するため、ポリイミド製の部品については洗净時間を短くすることが必要となる。また、C F 系の副生成物を発生させる半導体処理はエッティング処理に限らず、C V D 処理においても発生する。

以上、本発明の好適な実施の一形態について、添付図面を参照しながら説明したが、本発明はかかる構成に限定されるものではない。特許請求の範囲に記載された技術的思想の範

疇において、当業者であれば、各種の変更例及び修正例に想到し得るものであり、それら変更例及び修正例についても本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

請 求 の 範 囲

1. CとFとを含有する処理ガスを使用して被処理基板に半導体処理を施すための半導体処理装置の処理室内の部品上に堆積した、前記処理ガスの分解物に由来する副生成物を除去するための洗浄液であって、

N-メチル-2-ピロリドンと、エチレングリコールモノブチルエーテルと、界面活性剤と、を具備する。

2. アルカリ金属の含有量が10ppb未満である請求項1に記載の洗浄液。

3. 水を更に具備する請求項1または2に記載の洗浄液。

4. 前記水を5～20重量%含有する請求項3に記載の洗浄液。

5. 前記界面活性剤を0.1～1.0重量%含有する請求項1乃至4のいずれかに記載の洗浄液。

6. 前記界面活性剤はフッ素を含有する請求項5に記載の洗浄液。

7. 前記N-メチル-2-ピロリドンと、エチレングリコールモノブチルエーテルと、を合計で80～90重量%含有し、且つN-メチル-2-ピロリドンとエチレングリコールモノブチルエーテルとの合計重量に対するN-メチル-2-ピロリドンの重量の割合は0.75～0.95である請求項1乃至6のいずれかに記載の洗浄液。

8. CとFとを含有する処理ガスを使用して被処理基板に半導体処理を施すための半導体処理装置の処理室内の部品上に堆積した、前記処理ガスの分解物に由来する副生成物を除

THIS PAGE BLANK (USPTO)

去するための洗浄方法であって、

前記部品を前記処理室から取出す工程と、

前記部品を請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の前記洗浄液の浴内に浸漬する工程と、
を具備する洗浄方法。

9. 前記部品を、網目が 500 ~ 100 メッシュで構成された籠内に収納した状態で、前記洗浄液の浴内に浸漬する請求項 8 に記載の洗浄方法。

10. 前記部品を前記洗浄液の浴内に浸漬する際、前記洗浄液の温度を 50 ~ 80 °C に設定する請求項 8 または 9 に記載の洗浄方法。

11. 前記半導体処理は、前記被処理基板上のシリコン酸化物から基本的になる層を前記処理ガスによりエッティングする処理である請求項 8 乃至 10 のいずれかに記載の洗浄方法。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

1/1

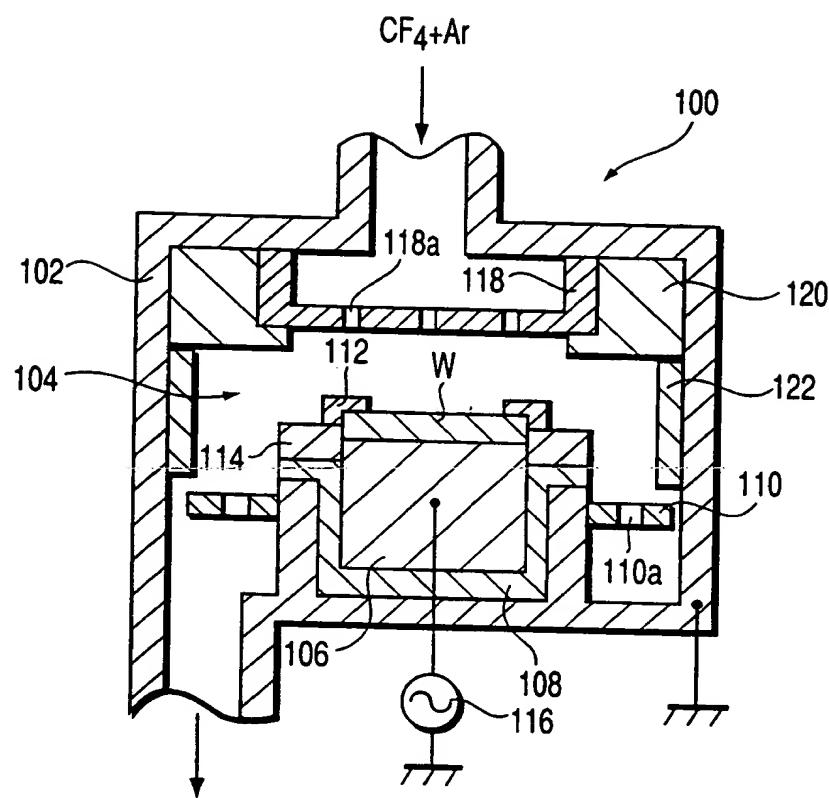


FIG. 1

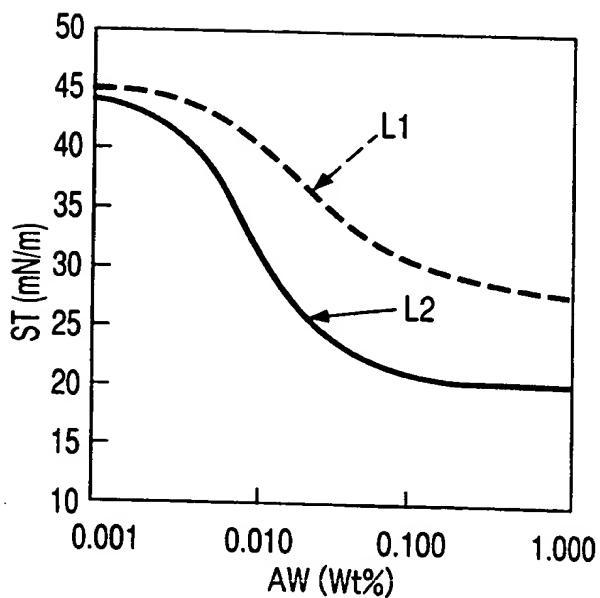


FIG. 2

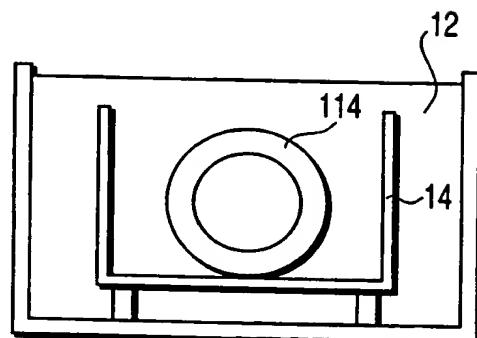


FIG. 3

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/02745

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ C11D3/44, H01L21/3065, 21/304

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C11D3/44, 3/20, 3/28, H01L21/3065, 21/304

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 7-173492, A (Qyentos Corp.), 11 July, 1995 (11. 07. 95), Claims 3, 4 ; Par. No. [0021] & EP, 648820, A2 & US, 5746836, A	1-11
PY	JP, 10-239866, A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 11 September, 1998 (11. 09. 98), Claim 8 ; Par. No. [0011] (Family: none)	1-11

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
17 August, 1999 (17. 08. 99)

Date of mailing of the international search report
31 August, 1999 (31. 08. 99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl° C11D3/44, H01L21/3065, 21/304

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl° C11D3/44, 3/20, 3/28, H01L21/3065, 21/304

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 7-173492, A (有限会社ケントス) 11. 7月. 1 995 (11. 07. 95) 請求項3, 4, 段落0021 &EP, 648820, A2&US, 5746836, A	1-11
PY	JP, 10-239866, A (東京応化工業株式会社) 11. 9 月. 1998 (11. 09. 98) 請求項8, 段落0011 (ファ ミリーなし)	1-11

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 08. 99

国際調査報告の発送日

31.08.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木 充

印: 3 P 8916

電話番号 03-3581-1101 内線 3363

THIS PAGE BLANK (USPTO)



P.B.5818 – Patentlaan 2
2280 HV Rijswijk (ZH)
+31 70 340 2040
TX 31651 epo nl
FAX +31 70 340 3016

Eur päisch s
Pat ntamt

Zweigstelle
in Den Haag
Recherchen-
abteilung

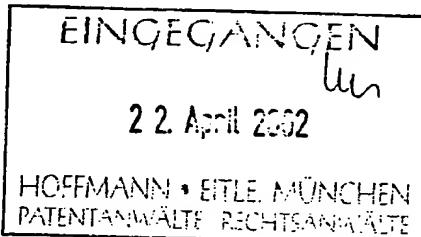
European
Patent Office

Branch at
The Hague
Search
division

Office europ ne
des brev ts

Département  
La Haye
Division de la
recherche

HOFFMANN - EITLE
Patent- und Rechtsanwälte
Arabellastrasse 4
81925 München
ALLEMAGNE



Datum/Date

22.04.02

Zeichen/Ref./Ref. 85 278 a/fi	Anmeldung Nr./Application No./Demande n�/Patent Nr./Patent No./Brevet n�. 99921264.0-2108-JP9902745
Anmelder/Applicant/Demandeur/Patentinhaber/Proprietor/Titulaire Nittou Chemical Industries Ltd., et al	

p'

COMMUNICATION

The European Patent Office herewith transmits as an enclosure the European search report for the above-mentioned European patent application.

If applicable, copies of the documents cited in the European search report are attached.

Additional set(s) of copies of the documents cited in the European search report is (are) enclosed as well.

REFUND OF THE SEARCH FEE

If applicable under Article 10 Rules relating to fees, a separate communication from the Receiving Section on the refund of the search fee will be sent later.



THIS PAGE BLANK (USPTO)



DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int.Cl.6)
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages		
X	WO 97 12947 A (NOR INDUSTRIES, INC.) 10 April 1997 (1997-04-10) * examples 2,3 *	1	C11D3/44 H01L21/3065 H01L21/304 C11D11/00 C11D3/20
X	US 4 664 721 A (VALASEK) 12 May 1987 (1987-05-12) * examples 1,2 *	1	
X	EP 0 081 355 A (INTERCONTINENTAL CHEMICAL CORPORATION) 15 June 1983 (1983-06-15) * examples 1,2 *	1	
X	DE 42 28 461 C (CHEMIE X 2000 SCHRUPSTOCK GMBH & CO KG) 20 January 1994 (1994-01-20) * page 3, line 66 * * page 4, line 25,47; claims *	1-12	
A	EP 0 678 571 A (J.T. BAKER INC.) 25 October 1995 (1995-10-25) * page 2, line 1-3,49-52; claims 1,2,7 *	1-12	
		TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int.Cl.6)	
		C11D H01L	
The supplementary search report has been based on the last set of claims valid and available at the start of the search.			
1	Place of search MUNICH	Date of completion of the search 12 April 2002	Examiner Hillebrecht, D
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS			
X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document			
T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons & : member of the same patent family, corresponding document			

THIS PAGE BLANK (USPTO)

ANNEX TO THE EUROPEAN SEARCH REPORT
ON EUROPEAN PATENT APPLICATION NO.

EP 99 92 1264

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned European search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

12-04-2002

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 9712947	A	10-04-1997	AU	717908 B2	06-04-2000
			AU	7386896 A	28-04-1997
			BR	9610808 A	21-12-1999
			CA	2233710 A1	10-04-1997
			CN	1202922 A	23-12-1998
			EP	0853651 A1	22-07-1998
			NO	981527 A	02-06-1998
			RU	2169752 C2	27-06-2001
			US	6173776 B1	16-01-2001
			WO	9712947 A1	10-04-1997
			US	6260620 B1	17-07-2001
			US	6260621 B1	17-07-2001
US 4664721	A	12-05-1987	AT	26854 T	15-05-1987
			CA	1198957 A1	07-01-1986
			DE	3276179 D1	04-06-1987
			EP	0081355 A1	15-06-1983
			JP	1625174 C	18-11-1991
			JP	2049240 B	29-10-1990
			JP	58104795 A	22-06-1983
			MX	161242 A	24-08-1990
EP 81355	A	15-06-1983	AT	26854 T	15-05-1987
			CA	1198957 A1	07-01-1986
			DE	3276179 D1	04-06-1987
			EP	0081355 A1	15-06-1983
			JP	1625174 C	18-11-1991
			JP	2049240 B	29-10-1990
			JP	58104795 A	22-06-1983
			MX	161242 A	24-08-1990
			US	4664721 A	12-05-1987
			CA	1198958 A1	07-01-1986
			JP	58104796 A	22-06-1983
			MX	161511 A	19-10-1990
DE 4228461	C	20-01-1994	DE	4228461 C1	20-01-1994
			WO	9405765 A1	17-03-1994
EP 678571	A	25-10-1995	US	5466389 A	14-11-1995
			AT	198907 T	15-02-2001
			CA	2146036 A1	21-10-1995
			DE	69519955 D1	01-03-2001
			DE	69519955 T2	23-08-2001
			EP	0678571 A2	25-10-1995
			ES	2153442 T3	01-03-2001
			IL	113036 A	22-09-1999

THIS PAGE BLANK (USPTO)

ANNEX TO THE EUROPEAN SEARCH REPORT
ON EUROPEAN PATENT APPLICATION NO.

EP 99 92 1264

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned European search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

12-04-2002

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 678571	A	JP 2670987 B2	29-10-1997
		JP 7297158 A	10-11-1995
		KR 160372 B1	16-11-1998
		SG 32336 A1	13-08-1996

THIS PAGE BLANK (USPTO)